



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Wataru YAMADA et al.

Group Art Unit: 1756

Application No.: 10/648,273

Filed: August 27, 2003

Docket No.: 116948

For: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, PROCESS CARTRIDGE AND
IMAGE FORMING APPARATUS

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

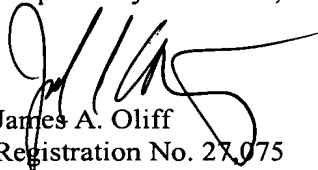
Japanese Patent Application No. 2002-249593 filed on August 28, 2002

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,


James A. Oliff
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong
Registration No. 36,430

JAO:JSA/mlo

Date: December 22, 2003

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

**DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION**
Please grant any extension
necessary for entry;
Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 2 8 日
Date of Application:

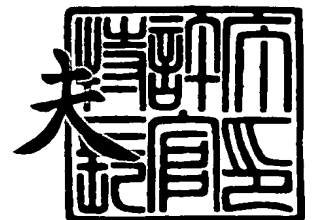
出 願 一 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 4 9 5 9 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 4 9 5 9 3]

出 願 人 富 士 ゼ ロ ッ ク ス 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 5 6 9 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 FE02-00847

【提出日】 平成14年 8月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 5/147

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 山田 渉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 額田 克己

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 小関 一浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 山下 敬之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 岩崎 真宏

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 鈴木 貴弘

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100110582

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 昌聰

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体と、該支持体上に配置された感光層と、を備える電子写真感光体であって、

前記感光層が、ケイ素化合物を含有するケイ素化合物含有層を備え、

前記ケイ素化合物含有層が、この層の形成に用いられる塗布液中の液体成分に可溶な樹脂を更に含み、且つ

前記感光層の ^{29}Si -NMRスペクトルにおける $-40 \sim 0 \text{ ppm}$ のピーク面積と $-100 \sim -50 \text{ ppm}$ のピーク面積とが下記式(1)：

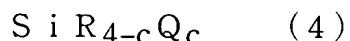
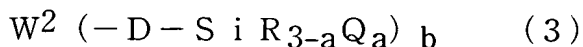
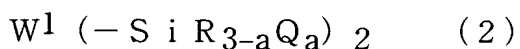
$$S_1 / (S_1 + S_2) \geq 0.5 \quad (1)$$

[式(1)中、 S_1 は $-40 \sim 0 \text{ ppm}$ のピーク面積を表し、 S_2 は $-100 \sim -50 \text{ ppm}$ のピーク面積を表す]

で表される条件を満たすことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】 前記ケイ素化合物が分子中に2つ以上のケイ素原子を有するものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の電子写真感光体。

【請求項 3】 前記ケイ素化合物含有層が、下記一般式(2)～(4)：



[式(2)～(4)中、 W^1 は2価の有機基を表し、 W^2 は正孔輸送能を有する化合物から誘導される有機基を表し、Rは水素原子、アルキル基並びに置換又は未置換のアリール基から選ばれる1種を表し、Qは加水分解性基を表し、Dは2価の基を表し、aは1～3の整数を表し、bは2～4の整数を表し、cは1～4の整数を表す。]

で表されるケイ素含有化合物のうちの1種又は2種以上の混合物あるいはこれらの加水分解物又は加水分解縮合物を含有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】 前記ケイ素化合物含有層において、上記一般式(2)～(4)

) で表されるケイ素化合物に由来するケイ素原子の数が下記式 (5) :

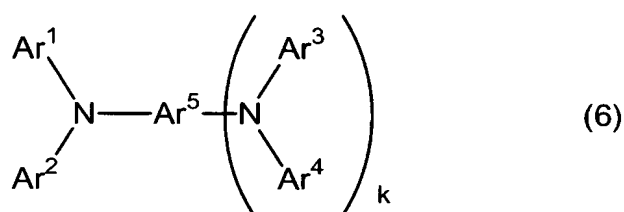
$$(N_{a=3} + N_{c \geq 3}) / N_{\text{total}} \leq 0.5 \quad (5)$$

[式 (5) 中、 $N_{a=3}$ は一般式 (2) 又は (3) で表され且つ a が 3 であるケイ素化合物の $-SiR_{3-a}Q_a$ に由来するケイ素原子の数を表し、 $N_{c \geq 3}$ は一般式 (4) で表され且つ c が 3 又は 4 であるケイ素化合物に由来するケイ素原子の数を表し、 N_{total} は一般式 (2) 又は (3) で表されるケイ素化合物の $-SiR_{3-a}Q_a$ に由来するケイ素原子の数及び一般式 (4) で表されるケイ素化合物に由来するケイ素原子の数の合計を表す]

で表される条件を満たすことを特徴とする、請求項 3 に記載の電子写真感光体。

【請求項 5】 前記ケイ素化合物含有層が、上記一般式 (3) で表されるケイ素化合物であって上記一般式 (3) 中の W^2 が下記一般式 (6) :

【化 1】



[式 (6) 中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は同一でも異なってもよく、それぞれ置換又は未置換のアリール基を表し、 Ar^5 は置換又は未置換のアリール基又はアリーレン基を表し、 k は 0 又は 1 を表し、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$ のうちの少なくとも 1 つは式 (3) 中の $-D^1-SiQ^3_cR^3_{3-c}$ との結合手を有する]

で表される有機基である化合物あるいはその加水分解物又は加水分解縮合物を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のうちのいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】 前記ケイ素化合物含有層が少なくとも 1 種の微粒子を更に含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のうちのいずれか一項に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】 請求項 1 ~ 6 のうちのいずれか一項に記載の電子写真感光体と、

前記電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像してトナー像を形成する現像手段、又は前記トナー像の転写後に前記電子写真感光体上に残存するトナーを除去するクリーニング手段のうちの少なくとも一方とを備えることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 6 のうちのいずれか一項に記載の電子写真感光体と、

前記電子写真感光体を帯電させる帯電手段と、
帯電した前記電子写真感光体を露光して静電潜像を形成する露光手段と、
前記静電潜像を現像してトナー像を形成する現像手段と、
前記トナー像を被転写媒体に転写する転写手段と、
前記トナー像の転写後に前記電子写真感光体上に残存するトナーを除去するクリーニング手段と
を備えることを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び画像形成装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

複写機、プリンター、ファクシミリ等の画像形成装置においては、電子写真感光体を用いて帯電、露光、現像、転写等を行う電子写真方式が広く採用されている。このような画像形成装置にあっては、画像形成プロセスの高速化、画質向上、装置の小型化及び長寿命化、製造コスト及びランニングコストの低減等の要請が益々高まっている。また、近年のコンピューターや通信等の技術の発達に伴い、画像形成装置においてもデジタル方式やカラー画像出力方式の適用が進められている。

【0 0 0 3】

このような背景の下、電子写真感光体における電子写真特性及び耐久性の向上、小径化、低コスト化等の検討がなされており、様々な材料を用いた電子写真感

光体が提案されている。

【 0 0 0 4 】

例えば特開昭 6 3 - 6 5 4 4 9 号公報には、感光層にシリコン系微粒子が添加された電子写真感光体が開示されており、かかるシリコン系微粒子の添加により感光体表面に潤滑性が付与されることが記載されている。

【 0 0 0 5 】

また、感光層を形成する際に、バインダーポリマー又はポリマー前駆体中に低分子の電荷輸送物質を分散させた後、バインダーポリマーやポリマー前駆体を硬化させる方法が提案されており、特公平 5 - 4 7 1 0 4 号公報、特公昭 6 0 - 2 2 3 4 7 号公報等には、バインダーポリマー又はポリマー先駆体としてシリコン系材料を用いた電子写真感光体が開示されている。

【 0 0 0 6 】

更に、電子写真感光体の機械的強度を向上させるために、感光層の表面に保護層が設けられることがある。保護層の材料としては架橋性樹脂が用いられる場合が多いが、架橋性樹脂により形成された保護層は絶縁層となるため、感光体の光電特性を損なうことになる。そこで、導電性金属酸化物微粉末（特開昭 5 7 - 1 2 8 3 4 4 号公報）や電荷輸送性物質（特開平 4 - 1 5 6 5 9 号公報）を保護層中に分散させる方法、反応性官能基を有する電荷輸送性物質を熱可塑性樹脂と反応させて保護層を形成する方法などが提案されている。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来の電子写真感光体であっても、特に接触帯電方式の帯電器（接触帯電器）やクリーニングブレード等のクリーニング装置と組み合わせて用いる場合には、電子写真特性や耐久性等は必ずしも十分とは言えない。

【 0 0 0 8 】

また、感光体を接触帯電器、化学重合法によるトナー（重合トナー）と組み合わせた場合には、接触帯電の際に生成する放電生成物や、転写工程後に残存した重合トナーにより感光体表面が汚染されて、画像品質が低下する場合がある。更に、感光体表面に付着した放電生成物や残存トナーを除去するためにクリーニン

グブレードを用いると、感光体表面とクリーニングブレードとの間の摩擦・摩耗が増大して、感光体表面の損傷、ブレードの欠け、ブレードめくれ等が起こりやすくなる。

【0009】

また更に、電子写真感光体を製造する際には、電子写真特性や耐久性の特性の向上に加えて製造コストを低減することが重要な課題となるが、従来の電子写真感光体の場合、製造時にゆず肌、ブツなどの塗膜欠陥が生じやすいという問題がある。

【0010】

一方、本出願人は、加水分解性シリル基を有する電荷輸送物質を用いることにより電子写真特性や耐久性が向上することを見出し、これを用いた電子写真感光体を特開平11-38656号公報、特開平11-184106号公報、特開平11-316468号公報等において開示している。また、特開平10-251277号公報では反応性シロキサンオイルを膜中に存在させた電子写真感光体、特開平11-38656号公報ではフッ素カップリング剤やPTFEを用いた電子写真感光体をそれぞれ開示している。しかしながら、これらの電子写真感光体においては、電子写真特性及び耐久性の点でさらなる改善の余地があった。

【0011】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、現像剤や放電生成物などに対する耐汚染性、並びに接触帯電器やクリーニングブレード等に対する耐久性が十分に高く、更には製造時における塗膜欠陥の発生を防止可能な電子写真感光体、並びに長期にわたって良好な画質を得ることが可能なプロセスカートリッジ及び画像形成装置を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明の電子写真感光体は、導電性支持体と、該支持体状に配置された感光層と、を備える電子写真感光体であって、感光層が、ケイ素化合物を含有するケイ素化合物含有層を備え、ケイ素化合物含有層が、この層の形成に用いられる塗布液中の液体成分に可溶な樹脂を更に含み、且つ感光

層の ^{29}Si -NMRスペクトルにおける $-40 \sim 0 \text{ ppm}$ のピーク面積と $-100 \sim -50 \text{ ppm}$ のピーク面積とが下記式(1) :

$$S_1 / (S_1 + S_2) \geq 0.5 \quad (1)$$

[式(1)中、 S_1 は $-40 \sim 0 \text{ ppm}$ のピーク面積を表し、 S_2 は $-100 \sim -50 \text{ ppm}$ のピーク面積を表す]

で表される条件を満たすことを特徴とする。

【0013】

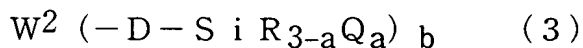
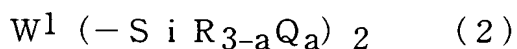
本発明の電子写真感光体においては、感光層にケイ素化合物含有層を設けると共に、当該ケイ素化合物含有層の形成に用いられる塗布液中に含まれる液体成分に可溶な樹脂を更に含有せしめて、感光層の ^{29}Si -NMRスペクトルにおける $-40 \sim 0 \text{ ppm}$ のピーク面積と $-100 \sim -50 \text{ ppm}$ のピーク面積とが上記式(1)で表される条件を満たすようにすることによって、放電ガス耐性、機械的強度、耐傷性、粒子分散性などが高められるので、現像剤や放電生成物などに対する耐汚染性、並びに接触帯電器やクリーニングブレード等に対する耐久性を十分に向上させることが可能となる。また、感光層を上記の構成とすることで、製造時における塗布液の粘度コントロールが容易となると共にポットライフを十分に長くできるので、塗膜欠陥の発生を防止することができる。

【0014】

本発明の電子写真感光体においては、ケイ素化合物が分子中に2つ以上のケイ素原子を有するものであることが好ましい。

【0015】

また、本発明の電子写真感光体においては、ケイ素化合物含有層が、下記一般式(2)～(4) :



[式(2)～(4)中、 W^1 は2価の有機基を表し、 W^2 は正孔輸送能を有する化合物から誘導される有機基を表し、Rは水素原子、アルキル基並びに置換又は未置換のアリール基から選ばれる1種を表し、Qは加水分解性基を表し、Dは2価

の基を表し、 a は 1 ～ 3 の整数を表し、 b は 2 ～ 4 の整数を表し、 c は 1 ～ 4 の整数を表す。]

で表されるケイ素含有化合物のうちの 1 種又は 2 種以上の混合物あるいはこれらの加水分解物又は加水分解縮合物を含有することが好ましい。

【0016】

また、本発明の電子写真感光体では、ケイ素化合物含有層において、上記一般式 (2) ～ (4) で表されるケイ素化合物に由来するケイ素原子の数が下記式 (4) :

$$(N_{a=3} + N_{c \geq 3}) / N_{\text{total}} \leq 0.5 \quad (5)$$

[式 (5) 中、 $N_{a=3}$ は一般式 (2) 又は (3) で表され且つ a が 3 であるケイ素化合物の $-\text{SiR}_{3-a}\text{Q}_a$ に由来するケイ素原子の数を表し、 $N_{c \geq 3}$ は一般式 (4) で表され且つ c が 3 又は 4 であるケイ素化合物に由来するケイ素原子の数を表し、 N_{total} は一般式 (2) 又は (3) で表されるケイ素化合物の $-\text{SiR}_{3-a}\text{Q}_a$ に由来するケイ素原子の数及び一般式 (4) で表されるケイ素化合物に由来するケイ素原子の数の合計を表す]

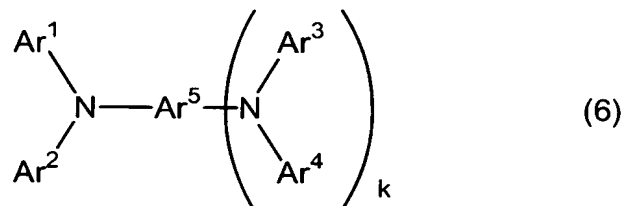
で表される条件を満たすことが好ましい。

【0017】

また、本発明の電子写真感光体においては、ケイ素化合物含有層が、上記一般式 (3) で表されるケイ素化合物であって上記一般式 (3) 中の W^2 が下記一般式 (6) :

【0018】

【化 2】



[式 (6) 中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は同一でも異なってもよく、それぞれ置換又は未置換のアリール基を表し、 Ar^5 は置換又は未置換のアリー

ル基又はアリーレン基を表し、 k は0又は1を表し、 $A_r^1 \sim A_r^5$ のうちの少なくとも1つは式(3)中の $-D-SiQ_aR_{3-a}$ との結合手を有する]

で表される有機基である化合物あるいはその加水分解物又は加水分解縮合物を含有することが好ましい。

【0019】

また、本発明の電子写真感光体においては、ケイ素化合物含有層が少なくとも1種の微粒子を更に含有することが好ましい。

【0020】

また、本発明のプロセカートリッジは、上記本発明の電子写真感光体と、電子写真感光体上に形成された静電潜像を現像してトナー像を形成する現像手段、又は前記トナー像の転写後に前記電子写真感光体上に残存するトナーを除去するクリーニング手段のうちの少なくとも一方とを備えることを特徴とする。

【0021】

また、本発明の画像形成装置は、上記本発明の電子写真感光体と、電子写真感光体を帯電させる帯電手段と、帯電した電子写真感光体を露光して静電潜像を形成する露光手段と、静電潜像を現像してトナー像を形成する現像手段と、トナー像を被転写媒体に転写する転写手段と、トナー像の転写後に電子写真感光体上に残存するトナーを除去するクリーニング手段とを備えることを特徴とする。

【0022】

このように本発明の電子写真感光体を用いることで、長期にわたって良好な画質を得ることが可能なプロセカートリッジ及び画像形成装置が実現可能となる。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、場合により図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付することとし、重複する説明は省略する。

【0024】

(電子写真感光体)

本発明の電子写真感光体において、その感光層はケイ素化合物を含有するケイ素化合物含有層を備えるものであり、当該ケイ素化合物含有層はこの層の形成に用いられる塗布液中の液体成分に可溶な樹脂を更に含むものである。

【 0 0 2 5 】

液体成分に可溶な樹脂は、当該液体成分の種類に応じて適宜選定される。例えば塗布液がアルコール系溶剤（メタノール、エタノール、ブタノール等）を含有する場合、アルコールに可溶な樹脂として、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ブチラールの一部がホルマールやアセトアセタール等で変性された部分アセタール化ポリビニルアセタール樹脂等のポリビニルアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、エチルセルロース等のセルロール樹脂、フェノール樹脂等が使用可能である。これらの樹脂は1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。上記樹脂の中でも、電気特性の点でポリビニルアセタール樹脂が好ましい。

【 0 0 2 6 】

液体成分に可溶な樹脂の平均分子量は、2, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 が好ましく、5, 0 0 0 ~ 5 0, 0 0 0 がより好ましい。平均分子量が2, 0 0 0 未満であると、放電ガス耐性、機械的強度、耐傷性、粒子分散性等の向上効果が不十分となる傾向にある。また、平均分子量が1, 0 0 0, 0 0 0 を超えると、塗布液への溶解度が低下して添加量が制限されやすく、また、感光層の形成時に成膜不良の原因となりやすい。

【 0 0 2 7 】

また、液体成分に可溶な樹脂の添加量は、塗布液全量を基準として、好ましくは0. 1 ~ 1 5 重量%であり、より好ましくは0. 5 ~ 1 0 重量%である。添加量が0. 1 重量%未満であると、放電ガス耐性、機械的強度、耐傷性、粒子分散性等の効果が不十分となる傾向にある。また、添加量が1 5 重量%を超えると、本発明の電子写真感光体を高温高湿下で使用する場合に画像ボケが発生しやすくなる。

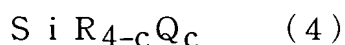
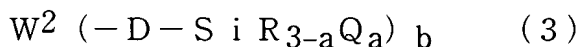
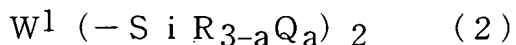
【 0 0 2 8 】

また、本発明で用いられるケイ素化合物としては、ケイ素原子を有するもので

あれば特に制限されないが、分子中に 2 個以上のケイ素原子を有する化合物を用いることが好ましい。分子中に 2 個以上のケイ素原子を有する化合物を用いることで、電子写真感光体の強度と画像品質との双方をより高水準で達成することができる。

【0029】

本発明では、下記一般式 (2) ~ (4) :



[式 (2) ~ (4) 中、 W^1 は 2 価の有機基を表し、 W^2 は正孔輸送能を有する化合物から誘導される有機基を表し、 R は水素原子、アルキル基並びに置換又は未置換のアリール基から選ばれる 1 種を表し、 Q は加水分解性基を表し、 D は 2 価の基を表し、 a は 1 ~ 3 の整数を表し、 b は 2 ~ 4 の整数を表し、 c は 1 ~ 4 の整数を表す。]

で表されるケイ素含有化合物のうちの 1 種又は 2 種以上の混合物あるいはこれらの加水分解物又は加水分解縮合物が好ましく使用される。

【0030】

一般式 (2) ~ (4) 中の R は、前述の通り、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基）又は置換若しくは無置換のアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 15 の置換若しくは無置換のアリール基）を表す。

【0031】

また、一般式 (2) ~ (4) 中、 Q で表される加水分解性基とは、一般式 (2) ~ (4) で表される化合物の硬化反応において、加水分解によりシロキサン結合 ($O-Si-O$) を形成し得る官能基のことをいう。本発明にかかる加水分解性基の好ましい例としては、具体的には、水酸基、アルコキシ基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルアミノ基、アセトキシ基、プロペノキシ基、クロロ基が挙げられるが、これらの中でも、 $-OR''$ (R'' は炭素数 1 ~ 15 のアルキル基またはトリメチルシリル基) で表される基がより好ましい。

【0032】

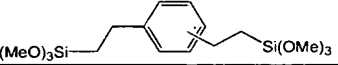
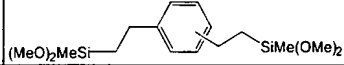
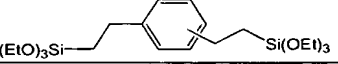
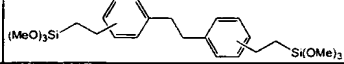
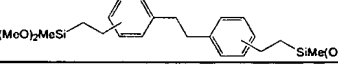
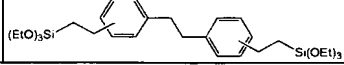
また、一般式 (3) 中、Dで表される 2 価の基としては、好ましくは、 $-C_nH_{2n}-$ 、 $-C_nH_{2n-2}-$ 、 $-C_nH_{2n-4}-$ (n は 1 ~ 15 の整数であり、好ましくは 2 ~ 10 の整数である)、 $-CH_2-C_6H_4-$ 又は $-C_6H_4-C_6H_4-$ で表される 2 価の炭化水素基、オキシカルボニル基 ($-COO-$)、チオ基 ($-S-$)、オキシ基 ($-O-$)、イソシアノ基 ($-N=CH-$)、あるいはこれら 2 種以上の組み合わせによる 2 価の基である。なお、これらの 2 価の基は側鎖にアルキル基、フェニル基、アルコキシ基、アミノ基などの置換基を有していてもよい。D が上記の好ましい 2 価の基であると、有機シリケート骨格に適度な可とう性が付与されて層の強度が向上する傾向にある。

【0033】

上記一般式 (2) で表される化合物の好ましい例を表 1 に示す。

【0034】

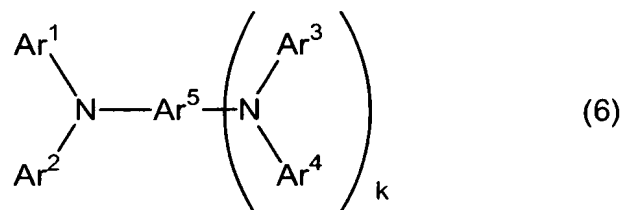
【表 1】

No.	構造式	No.	構造式
Ⅲ-1	$(MeO)_3Si-(CH_2)_2-Si(OMe)_3$	Ⅲ-2	$(MeO)_2MeSi-(CH_2)_2-SiMe(OMe)_2$
Ⅲ-3	$(MeO)_2MeSi-(CH_2)_6-SiMe(OMe)_2$	Ⅲ-4	$(MeO)_3Si-(CH_2)_6-Si(OMe)_3$
Ⅲ-5	$(EtO)_3Si-(CH_2)_6-Si(OEt)_3$	Ⅲ-6	$(MeO)_2MeSi-(CH_2)_{10}-SiMe(OMe)_2$
Ⅲ-7	$(MeO)_3Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$	Ⅲ-8	$(MeO)_3Si-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$
Ⅲ-9		Ⅲ-10	
Ⅲ-11		Ⅲ-12	
Ⅲ-13		Ⅲ-14	
Ⅲ-15	$(MeO)_3SiC_3H_6-O-CH_2CH[-O-C_3H_6Si(OMe)_3]-CH_2[-O-C_3H_6Si(OMe)_3]$		
Ⅲ-16	$(MeO)_3SiC_2H_4-SiMe_2-O-SiMe_2-O-SiMe_2-C_2H_4Si(OMe)_3$		

また、上記一般式 (3) 中、W²で表される有機基としては、正孔輸送能を有するものであれば特に制限されないが、下記一般式 (6) :

【0035】

【化 3】



[式 (6) 中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は同一でも異なってもよく、それぞれ置換又は未置換のアリール基を表し、 Ar^5 は置換又は未置換のアリール基又はアリーレン基を表し、 k は0又は1を表し、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$ のうちの少なくとも1つは式 (3) 中の $-\text{D}^1-\text{Si}(\text{Q}^3)_c\text{R}^3_{3-c}$ との結合手を有する]

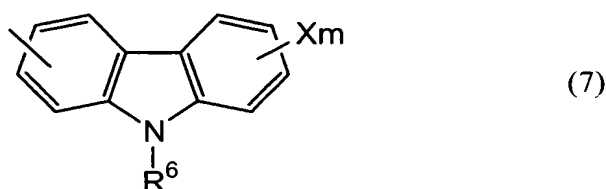
で表される有機基であることが好ましい。

【0036】

上記一般式 (6) 中の $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ としては、下記式 (7) ~ (13) のうちのいずれかであることが好ましい。

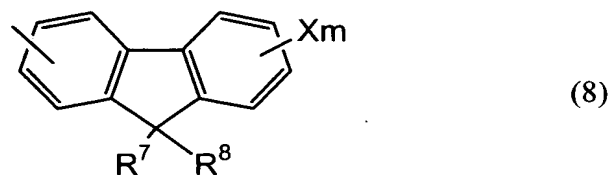
【0037】

【化 4】



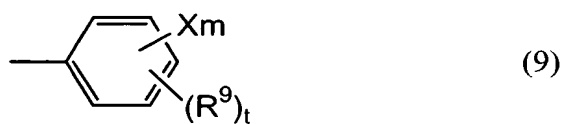
【0038】

【化 5】



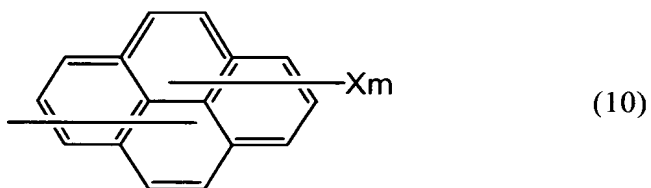
【0039】

【化 6】



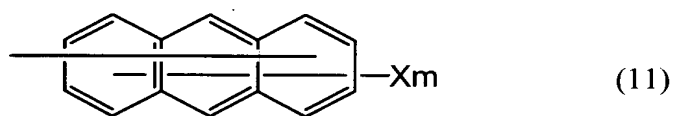
【0040】

【化 7】



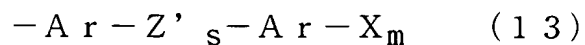
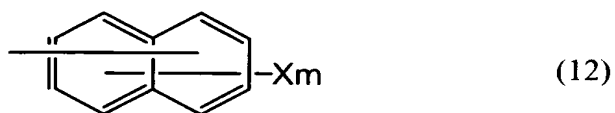
【0041】

【化 8】



【0042】

【化 9】



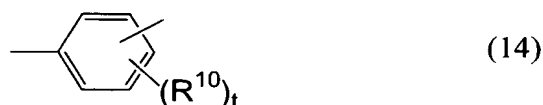
〔式 (7) ~ (13) 中、 R^6 は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基もしくは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換されたフェニル基、または未置換のフェニル基、炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基からなる群より

選ばれる 1 種を表し、 $R^7 \sim R^9$ はそれぞれ水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、もしくは炭素数 1～4 のアルコキシ基で置換されたフェニル基、または未置換のフェニル基、炭素数 7～10 のアラルキル基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる 1 種を表し、 A_r は置換又は未置換のアリレン基を表し、 X は一般式 (4) 中の $-D^1-SiQ^3C^3R^3_{3-c}$ を表し、 m 及び s はそれぞれ 0 又は 1 を表し、 q 及び r は 1～10 の整数を表し、 t 及び t' はそれぞれ 1～3 の整数を表す。]

ここで、式 (12) 中の A_r としては、下記式 (13) 又は (14) で表されるものが好ましい。

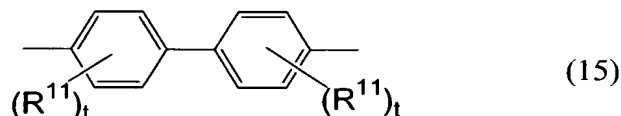
【0043】

【化10】



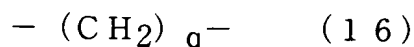
【0044】

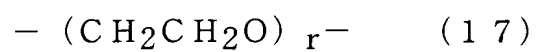
【化11】



[式 (14)、(15) 中、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、もしくは炭素数 1～4 のアルコキシ基で置換されたフェニル基、または未置換のフェニル基、炭素数 7～10 のアラルキル基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる 1 種を表し、 t は 1～3 の整数を表す。]

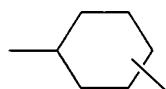
また、式 (13) 中の Z' としては、下記式 (16) ～ (23) のうちのいずれかで表されるものが好ましい。





【0045】

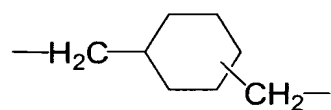
【化12】



(18)

【0046】

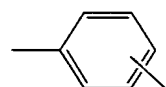
【化13】



(19)

【0047】

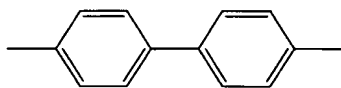
【化14】



(20)

【0048】

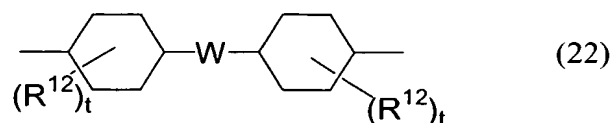
【化15】



(21)

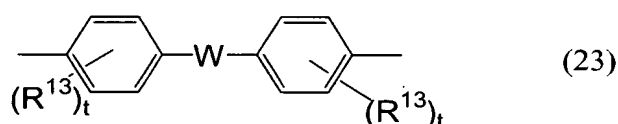
【0049】

【化 16】



【0050】

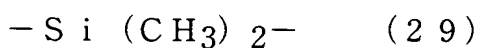
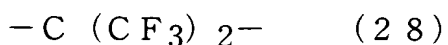
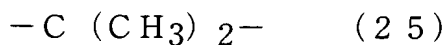
【化 17】



[式 (16) ~ (23) 中、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、もしくは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換されたフェニル基、または未置換のフェニル基、炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる 1 種を表し、W は 2 価の基を表し、q 及び r はそれぞれ 1 ~ 10 の整数を表し、t はそれぞれ 1 ~ 3 の整数を表す。]

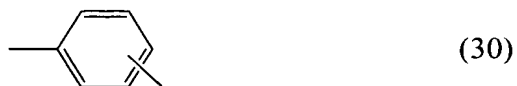
上記式 (22)、(23) 中の W としては、下記 (24) ~ (32) で表される 2 価の基のうちのいずれかであることが好ましい。

【0051】



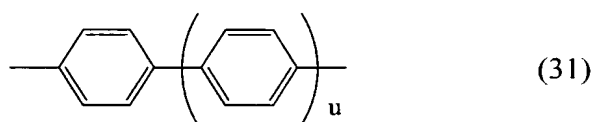
【0052】

【化18】



【0053】

【化19】



【0054】

【化20】



[式(31)中、 u は0～3の整数を表す]

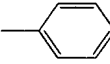
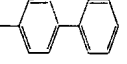
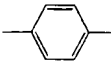
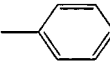
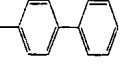
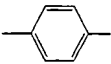
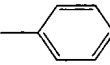
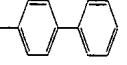
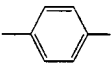
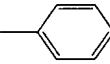
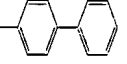
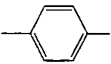
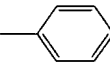
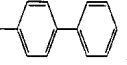
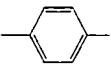
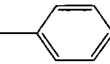
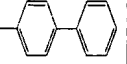
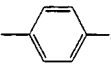
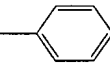
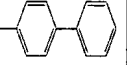
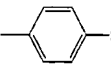
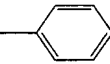
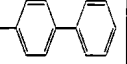
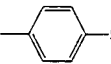
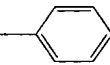
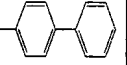
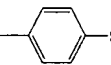
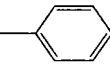
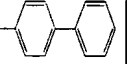
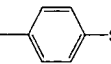
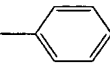
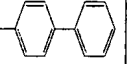
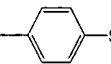
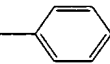
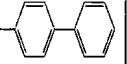
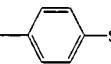
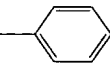
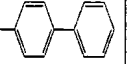
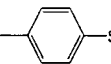
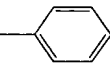
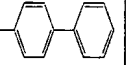
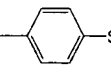
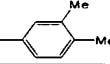
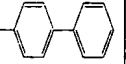
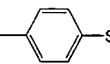
また、一般式(6)中、 Ar^5 は、 k が0のときは $Ar^1 \sim Ar^4$ の説明で例示されたアリール基であり、 k が1のときはかかるアリール基から所定の水素原子を除いたアリーレン基である。

【0055】

式(6)中の Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 及び整数 k 、並びに式(3)中の $D-SiR_{3-a}Q_a$ で表される基の好ましい組み合わせを表2～5に示す。なお、表中、 S は $Ar^1 \sim Ar^5$ と結合した $D-SiR_{3-c}Q_c^3$ を表し、 Me はメチル基を表し、 Et はエチル基を表し、 Pr はプロピル基を表す。

【0056】

【表 2】

No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	k	-S
V-1			—	—		0	$-(\text{CH}_2)_4-\text{Si}(\text{OiPr})_3$
V-2			—	—		0	$-(\text{CH}_2)_4-\text{Si}(\text{OEt})_3$
V-3			—	—		0	$-(\text{CH}_2)_4-\text{Si}(\text{OMe})_3$
V-4			—	—		0	$-(\text{CH}_2)_4-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
V-5			—	—		0	$-(\text{CH}_2)_4-\text{SiMe}(\text{OiPr})_2$
V-6			—	—		0	$-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OiPr})_3$
V-7			—	—		0	$-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
V-8			—	—		0	$-\text{CH}=\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OiMe})_3$
V-9			—	—		0	$-\text{CH}=\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OiPr})_3$
V-10			—	—		0	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OiPr})_3$
V-11			—	—		0	$-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OiPr})_3$
V-12			—	—		0	$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OiPr})_3$
V-13			—	—		0	$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OiPr})_2\text{Me}$
V-14			—	—		0	$-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OiPr})\text{Me}_2$
V-15			—	—		0	$-(\text{CH}_2)_4-\text{Si}(\text{OMe})_3$

【0057】

【表 3】

No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	k	-S
V-16			—	—		0	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-17			—	—		0	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-SiMe(OiPr)_2$
V-18			—	—		0	$-O-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-19			—	—		0	$-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-20			—	—		0	$-(CH_2)_4-Si(OiPr)_3$
V-21			—	—		0	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-22			—	—		0	$-(CH_2)_4-Si(OiPr)_3$
V-23			—	—		0	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-24			—	—		0	$-(CH_2)_4-Si(OiPr)_3$
V-25			—	—		0	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-26			—	—		0	$-(CH_2)_4-Si(OiPr)_3$
V-27			—	—		0	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-28			—	—		0	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-29			—	—		0	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-30			—	—		0	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$

【0058】

【表 4】

No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	k	-S
V-31			—	—		0	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-32			—	—		0	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_2Me$
V-33			—	—		0	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)Me_2$
V-34			—	—		0	$-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-35			—	—		0	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-36			—	—		0	$-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-37						1	$-(CH_2)_4-Si(OEt)_3$
V-38						1	$-(CH_2)_4-Si(OiPr)_3$
V-39						1	$-CH=CH-(CH_2)_2-Si(OiPr)_3$
V-40						1	$-(CH_2)_4-Si(OMe)_3$
V-41						1	$-(CH_2)_4-Si(OiPr)_3$
V-42						1	$-CH=CH-(CH_2)_2-Si(OiPr)_3$
V-43						1	$-CH=N-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-44						1	$-O-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-45						1	$-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$

【0059】

【表 5】

No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	k	-S
V-46						1	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-47						1	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_2Me$
V-48						1	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)Me_2$
V-49						1	$-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-50						1	$-(CH_2)_4-Si(OiPr)_3$
V-51						1	$-CH=CH-(CH_2)_2-Si(OiPr)_3$
V-52						1	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-53						1	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_2Me$
V-54						1	$-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-55						1	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-56						1	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_2Me$
V-57						1	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)Me_2$
V-58						1	$-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-59						1	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_3$
V-60						1	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)_2Me$
V-61						1	$-(CH_2)_2-COO-(CH_2)_3-Si(OiPr)Me_2$

また、上記一般式（４）で表されるケイ素化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の４官能性アルコキシシラン（ $c=4$ ）；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチル

ジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、(トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル) トリエトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル) トリメトキシシラン、3-(ヘプタフルオロイソプロポキシ) プロピルトリエトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロアルキルトリエトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリエトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクチルトリエトキシシラン等の3官能性アルコキシシラン ($c=3$) ; ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン等の2官能性アルコキシシラン ($c=2$) ; トリメチルメトキシシラン等の1官能性アルコキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられる。感光層の強度を向上させるためには3官能性アルコキシシラン及び4官能性アルコキシシランが好ましく、可とう性、成膜性を向上させるためには1官能性アルコキシシラン及び2官能性アルコキシシランが好ましい。

【0060】

また、これらのカップリング剤を含むシリコーン系ハードコート剤を用いることもできる。市販のハードコート剤としては、KP-85、X-40-9740、X-40-2239 (以上、信越シリコーン社製)、AY42-440、AY42-441、AY49-208 (以上、東レダウコーニング社製) 等が挙げられる。

【0061】

ケイ素化合物含有層は、上記一般式(2)～(4)で表されるケイ素化合物のうちの1種のみを含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。また、一般式(2)～(4)で表される化合物には、1官能性化合物(a 又は c が1の化合物)、2官能性化合物(a 又は c が2の化合物)、3官能性化合物(a 又は c が3の化合物)、4官能性化合物(c が4の化合物)が包含されるが、ケイ素化合物含有層においては、上記一般式(2)～(4)で表されるケイ素化合物に由来するケイ素原子の数が下記式(5) :

$$(N_{a=3} + N_{c \geq 3}) / N_{\text{total}} \leq 0.5 \quad (5)$$

[式(4)中、 $N_{a=3}$ は一般式(2)又は(3)で表され且つ a が3であるケイ素化合物の $-SiR_{3-a}Q_a$ に由来するケイ素原子の数を表し、 $N_{c \geq 3}$ は一般式(4)で表され且つ c が3又は4であるケイ素化合物に由来するケイ素原子の数を表し、 N_{total} は一般式(2)又は(3)で表されるケイ素化合物の $-SiR_{3-a}Q_a$ に由来するケイ素原子の数及び一般式(4)で表されるケイ素化合物に由来するケイ素原子の数の合計を表す]

で表される条件を満たすことが好ましい。すなわち、一般式(2)～(4)で表されるケイ素化合物に由来するケイ素原子(一般式(2)、(3)で表される化合物の場合は $-SiR_{3-a}Q_a$ に由来するケイ素原子に限る。以下同様である)の数に対して3官能性化合物又は4官能性化合物に由来するケイ素原子の数が0.5以下となるように、ケイ素化合物の含有割合を設定することが好ましい。式(5)中の左辺の値が0.5を超えると、高温高湿下での画像ボケが起こりやすくなる傾向にある。なお、式(5)中の左辺の値が小さくなると強度等の低下を招くおそれがあるが、分子中に2個以上のケイ素原子を有する化合物を用いることで、強度を向上させることができる。

【0062】

また、電子写真感光体の耐汚染物付着性、潤滑性を更に向上させるために、ケイ素化合物含有層に各種微粒子を添加することもできる。微粒子は、1種を単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせ用いてもよい。微粒子の一例として、ケイ素含有微粒子を挙げることができる。ケイ素含有微粒子とは、構成元素にケイ素を含む微粒子であり、具体的には、コロイダルシリカおよびシリコーン微粒子等が挙げられる。

【0063】

本発明においてケイ素含有微粒子として用いられるコロイダルシリカは、平均粒子径1～100nm、好ましくは10～30nmの酸性もしくはアルカリ性の水分散液、あるいはアルコール、ケトン、エステル等の有機溶媒中に分散させたものから選ばれ、一般に市販されているものを使用することができる。

【0064】

本発明の電子写真感光体における最表面層中のコロイダルシリカの固形分含有量は、特に限定されるものではないが、製膜性、電気特性、強度の面から最表面層の全固形分中の1～50重量%、好ましくは5～30重量%の範囲で用いられる。

【0065】

本発明においてケイ素含有微粒子として用いられるシリコーン微粒子は、球状で、平均粒子径が好ましくは1～500nm、より好ましくは10～100nmの、シリコーン樹脂粒子、シリコーンゴム粒子、シリコーン表面処理シリカ粒子から選ばれ、一般に市販されているものを使用することができる。

【0066】

シリコーン微粒子は、化学的に不活性で、樹脂への分散性に優れる小径粒子であり、更に十分な特性を得るために必要とされる含有量が低いため、架橋反応を阻害することなく、電子写真感光体の表面性状を改善することができる。すなわち、強固な架橋構造中に均一に取り込まれた状態で、電子写真感光体表面の潤滑性、撥水性を向上させ、長期間にわたって良好な耐摩耗性、耐汚染物付着性を維持することができる。ケイ素化合物含有層中のシリコーン微粒子の含有量は、ケイ素化合物含有層の全固形分を基準として、0.1～20重量%の範囲であり、好ましくは0.5～10重量%の範囲である。

【0067】

また、その他の微粒子としては、四フッ化エチレン、三フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のフッ素系微粒子や ZnO 、 Al_2O_3 、 $SnO_2-Sb_2O_3$ 、 $In_2O_3-SnO_2$ 、 $ZnO-TiO_2$ 、 $MgO-Al_2O_3$ 、 $FeO-TiO_2$ 、 TiO_2 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、 MgO 等の半導電性金属酸化物が挙げられる。

【0068】

なお、従来の電子写真感光体において上記微粒子を感光層中に含ませると、電荷輸送物質や結着樹脂に対する微粒子の相溶性が不十分となりやすく、これらが感光層中で層分離を起こして不透明な膜となり、その結果、電気特性が悪化することがあった。これに対して本発明では、ケイ素化合物含有層（ここでは電荷輸

送層)に、この層の形成に用いられる塗布液中の液体成分に可溶な樹脂と、ケイ素化合物とを含有せしめることにより、ケイ素化合物含有層中での微粒子の分散性が向上するので、塗布液のポットライフを十分に長くすることができ、電気特性の悪化を防止することが可能となる。

【0069】

また、ケイ素には、可塑剤、表面改質剤、酸化防止剤、光劣化防止剤等の添加剤を使用することもできる。可塑剤としては、例えば、ビフェニル、塩化ビフェニル、ターフェニル、ジブチルフタレート、ジエチレングリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル燐酸、メチルナフタレン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ポリプロピレン、ポリスチレン、各種フルオロ炭化水素等が挙げられる。

【0070】

酸化防止剤としてはヒンダートフェノール、ヒンダートアミン、チオエーテル又はホスファイト部分構造を持つ酸化防止剤が挙げられ、これらは環境変動時の電位安定性・画質の向上に効果的である。例えばヒンダートフェノール系酸化防止剤としては、「Sumilizer BHT-R」、「Sumilizer MDP-S」、「Sumilizer BBM-S」、「Sumilizer WX-R」、「Sumilizer NW」、「Sumilizer BP-76」、「Sumilizer BP-101」、「Sumilizer GA-80」、「Sumilizer GM」、「Sumilizer GS」(以上住友化学社製)、「IRGANOX1010」、「IRGANOX1035」、「IRGANOX1076」、「IRGANOX1098」、「IRGANOX1135」、「IRGANOX1141」、「IRGANOX1222」、「IRGANOX1330」、「IRGANOX1425WL」、「IRGANOX1520L」、「IRGANOX245」、「IRGANOX259」、「IRGANOX3114」、「IRGANOX3790」、「IRGANOX5057」、「IRGANOX565」(以上チバスベシヤリティーケミカルズ社製)、「アデカスタブAO-20」、「アデカスタブAO-30」、「アデカスタブAO-40」、「アデカスタブAO-50」、「アデカスタブAO-60」、「アデカスタ

ブAO-70]、「アデカスタブAO-80]、「アデカスタブAO-330]（以上旭電化製）等が挙げられる。また、ヒンダートアミン系酸化防止剤としては、「サノールLS2626]、「サノールLS765]、「サノールLS770]、「サノールLS744]、「チヌビン144]、「チヌビン622LD]、「マークLA57]、「マークLA67]、「マークLA62]、「マークLA68]、「マークLA63]、「スミライザーTPS]等、チオエーテル系酸化防止剤としては、「スミライザーTP-D]等、ホスファイト系酸化防止剤としては、「マーク2112]、「マークPEP・8]、「マークPEP・24G]、「マークPEP・36]、「マーク329K]、「マークHP・10]等が挙げられる。これらの中でも、特にヒンダートフェノール、ヒンダートアミン系酸化防止剤が好ましい。

【0071】

本発明においては、上記構成を有するケイ素化合物含有層を含んで感光層が構成されるが、感光層の ^{29}Si -NMRスペクトルにおける $-40\sim 0\text{ ppm}$ のピーク面積と $-100\sim -50\text{ ppm}$ のピーク面積とは下記式（1）：

$$S_1 / (S_1 + S_2) \geq 0.5 \quad (1)$$

[式（1）中、 S_1 は $-40\sim 0\text{ ppm}$ のピーク面積を表し、 S_2 は $-100\sim -50\text{ ppm}$ のピーク面積を表す]

で表される条件を満たすことが必要である。 $S_1 / (S_1 + S_2)$ が0.5未満であると、高温での画像ボケが起こりやすくなる、ポットライフが短くなる等の不具合が発生しやすくなる。同様の理由により、 $S_1 / (S_1 + S_2)$ は0.6以上であることが好ましく、0.7以上であることがより好ましい。

【0072】

感光層の ^{29}Si -NMRスペクトルの測定は、以下の手順で行うことができる。まず、ケイ素を含まない粘着テープを用いて電子写真感光体から感光層を剥離し、剥離物150mgをジルコニア製サンプルチューブ（7mm ϕ ）に充填する。このサンプルチューブを ^{29}Si -NMRスペクトル測定装置（例えばVarian社製UNITY-300）にセットして、以下の条件：

周波数：59.59MHz

遅延時間：10.00秒

接触時間：2.5ミリ秒

測定温度：25℃

積算回数：10,000回

試料の回転数：4000±500rpm

で測定を行う。

【0073】

なお、本発明の電子写真感光体は、その感光層が上記ケイ素化合物含有層を備えるものであれば、電荷発生物質を含む層（電荷発生層）と電荷輸送物質を含む層（電荷輸送層）とが別個に設けられた機能分離型感光体、電荷発生物質及び電荷輸送物質の双方を同一の層に含む単層型感光体のいずれであってもよいが、機能分離型感光体であることが好ましい。以下、機能分離型感光体を例にとり、本発明の電子写真感光体について更に詳細に説明する。

【0074】

図1は本発明の電子写真感光体の好適な一実施形態を模式的に示す断面図である。図1に示した電子写真感光体は電荷発生層13と電荷輸送層14とが別個に設けられた機能分離型感光体である。すなわち、導電性支持体11上に、下引き層12、電荷発生層13、電荷輸送層14、保護層15がこの順で積層されて感光層16が形成されている。このうち保護層15は、この層の形成に用いられる塗布液中に含まれる液体成分に可溶な樹脂と、ケイ素化合物とを含有するものである。また、感光層15の²⁹Si-NMRスペクトルにおける-40～0ppmのピーク面積と-100～-50ppmのピーク面積とが上記式（1）で表される条件を満たすものである。

【0075】

導電性支持体11としては、例えば、アルミニウム、銅、亜鉛、ステンレス、クロム、ニッケル、モリブデン、バナジウム、インジウム、金、白金等の金属又は合金を用いた金属板、金属ドラム、金属ベルト；導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物やアルミニウム、パラジウム、金等の金属又は合金を塗布、蒸着あるいはラミネートした紙、プラスチックフィルム、ベルト等が挙げられ

る。また、必要に応じて、支持体 11 の表面に、陽極酸化被膜処理、熱水酸化処理や薬品処理、着色処理、砂目立てなどの乱反射処理等の表面処理を施すこともできる。

【0076】

下引き層 12 に用いる結着樹脂としては、具体的には、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ジルコニウムキレート化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物、有機チタニル化合物、シランカップリング剤等が挙げられ、これら 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせることで用いることができる。また、上記の結着樹脂に、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、シリコン樹脂等の微粒子を配合してもよい。

【0077】

下引き層を形成する際の塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法が採用される。下引き層の厚みは 0.01～40 μm が適当である。

【0078】

電荷発生層 13 に含まれる電荷発生物質としては、例えば、アゾ系顔料、キノ系顔料、ペリレン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジゴ系顔料、ビスベンゾイミダゾール系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、キノリン系顔料、レーキ系顔料、アゾレーキ系顔料、アントラキノン系顔料、オキサジン系顔料、ジオキサジン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、アズレニウム系染料、スクウェアリウム系染料、ピリリウム系染料、トリアリルメタン系染料、キサン

テン系染料、チアジン系染料、シアニン系染料等の種々の有機顔料及び有機染料；アモルファスシリコン、アモルファスセレン、テルル、セレンーテルル合金、硫化カドミウム、硫化アンチモン、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の無機材料が挙げられる。これらの中でも縮環芳香族系顔料、ペリレン系顔料及びアゾ系顔料が、感度、電氣的安定性、照射光に対する光化学的安定性の面で好ましい。これらの電荷発生物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0079】

電荷発生層13は、電荷発生物質を真空蒸着するか、あるいは結着樹脂を含む有機溶剤中に電荷発生物質を分散した塗布液を塗布することにより形成可能である。電荷発生層における結着樹脂としては、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ブチラルの一部がホルマールやアセトアセタール等で変性された部分アセタール化ポリビニルアセタール樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル樹脂、変性エーテル型ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリーNービニルカルバゾール樹脂、ポリビニルアントラセン樹脂、ポリビニルピレン等が挙げられ、これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、ポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂および変性エーテル型ポリエステル樹脂を用いると、電荷発生物質の分散性が向上し、電荷発生物質が凝集せずに長期にわたり安定な塗布液が得られる。このような塗布液を用いることで均一な被膜を容易に且つ確実に形成することができ、その結果、電気特性が向上して画質欠陥の発生を十分に防止することができる。また、電荷発生物質と結着樹脂との配合比は、体積比で5：1～1：2の範囲内であることが好ましい。

【0080】

また、塗布液を調製する際に用いられる溶剤としては、メタノール、エタノー

ル、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、クロロベンゼン、酢酸メチル、酢酸*n*-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム等の有機溶剤が挙げられ、これらは1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0081】

塗布液の塗布方法としては、上記下引き層の説明において例示された塗布方法が挙げられる。また、このようにして形成される電荷発生層13の厚みは、好ましくは0.01~5 μm 、より好ましくは0.1~2 μm である。電荷発生層12の厚みが0.01 μm 未満の場合、電荷発生層を均一に形成することが困難になり、他方、厚みが5 μm を越えると電子写真特性が著しく低下する傾向がある。

【0082】

また、電荷発生層13中に酸化防止剤、失活剤などの安定剤を加えることもできる。酸化防止剤としては、例えば、フェノール系、硫黄系、リン系、アミン系化合物等の酸化防止剤が挙げられる。失活剤としてはビス(ジチオベンジル)ニッケル、ジ-*n*-ブチルチオカルバミン酸ニッケル等が挙げられる。

【0083】

電荷輸送層14は、電荷輸送物質及び結着樹脂、あるいは更に微粒子、添加剤等を含む塗布液を上記形成することができる。

【0084】

低分子の電荷輸送物質としては、例えば、ピレン系、カルバゾール系、ヒドラゾン系、オキサゾール系、オキサジアゾール系、ピラゾリン系、アリールアミン系、アリールメタン系、ベンジジン系、チアゾール系、スチルベン系、ブタジエン系等の化合物が挙げられる。また、高分子電荷輸送物質としては、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアンスラセン、ポリビニルアクリジン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂、トリフェニルメタンポリマー、ポリシラン等が挙げられる。これらの中でも、トリフェニルア

ミン化合物、トリフェニルメタン化合物、ベンジジン化合物がモビリティ、安定性、光に対する透明性の面で好ましい。更に、上記一般式(2)で表されるケイ素化合物を電荷輸送物質として用いることもできる。

【0085】

結着樹脂としては、電気絶縁性のフィルムを形成可能な高分子重合体が好ましい。例えば、アルコール系溶剤に可溶な樹脂であるポリビニルアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、フェノール樹脂等を用いる場合、これらの樹脂と共に用いられる結着樹脂としては、ポリカーボネート、ポリエステル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、スチレンーブタジエン共重合体、塩化ビニリデンーアクリロニトリル重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコンーアルキッド樹脂、フェノールーホルムアルデヒド樹脂、スチレンーアルキッド樹脂、ポリーNービニルカルバゾール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリスルホン、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、フェノール樹脂、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、塩化ビニリデン系ポリマーラテックス、ポリウレタン等が挙げられる。上記高分子重合体の中でも、ポリカーボネート、ポリエステル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂は、電荷輸送物質との相溶性、溶剤への溶解性、強度に優れており好ましい。

【0086】

また、電荷輸送層14には、可塑剤、表面改質剤、酸化防止剤、光劣化防止剤等の添加剤を更に含有させてもよい。

【0087】

電荷輸送層14の厚みは好ましくは5～50 μm 、より好ましくは10～40 μm である。電荷輸送層の厚さが5 μm よりも薄いと帯電が困難になり、他方50 μm を越えると電子写真特性が著しく低下する傾向がある。

【0088】

保護層15は、前述の通り保護層の形成に用いられる塗布液中の液体成分に可溶な樹脂と、ケイ素化合物とを含有するものである。また、保護層15は、シリ

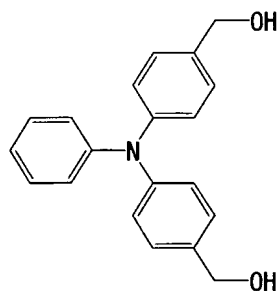
コーンオイル、フッ素系材料等の潤滑剤や微粒子を更に含有してもよい。これにより、潤滑性、強度を向上させることもできる。潤滑剤としては、前述のフッ素系シランカップリング剤等を好ましい例としてあげることができる。また、分散させる微粒子としては、前述のシリコン微粒子、フッ素系微粒子や、「第8回ポリマー材料フォーラム講演予稿集、第89頁」に記載されたフッ素樹脂と水酸基を有するモノマーを共重合させた樹脂からなる微粒子、半導電性金属酸化物等が挙げられる。保護層の厚さは好ましくは0.1~10 μ m、より好ましくは0.5~7 μ mである。

【0089】

なお、本発明の電子写真感光体は上記の構成に限定されるものではない。例えば図1に示した電子写真感光体は保護層15を備えるものであるが、電荷輸送層14が、この層の形成に用いられる塗布液中の液体成分に可溶な樹脂と、ケイ素化合物とを含有する場合、保護層15を設けずに電荷輸送層14を最表面層（支持体11から最も遠い側の層）としてもよい。このとき、電荷輸送層14に含まれる電荷輸送物質は、電荷輸送層14の形成に用いられる塗布液中の液体成分に可溶であることが好ましい。例えば電荷輸送層14の形成に用いられる塗布液がアルコール系溶剤を含む場合、上記一般式（2）で表されるケイ素化合物や、下記式（VI-1）~（VI-16）で表される化合物を電荷輸送物質として用いることが好ましい。

【0090】

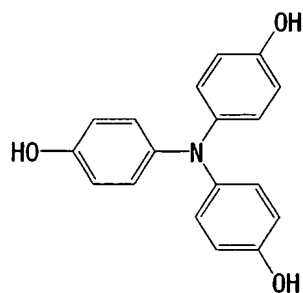
【化21】



(VI-1)

【0091】

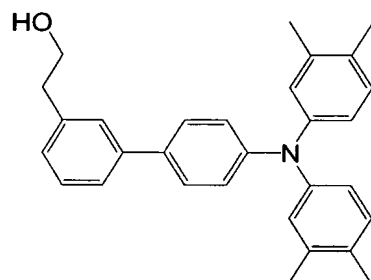
【化 2 2】



(VI-2)

【0092】

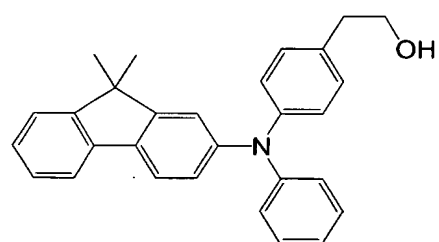
【化 2 3】



(VI-3)

【0093】

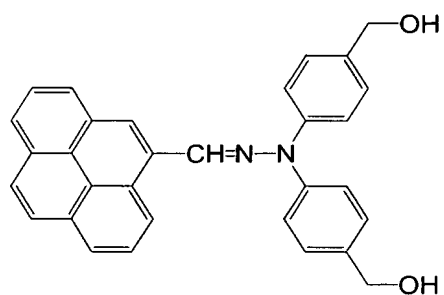
【化 2 4】



(VI-4)

【0094】

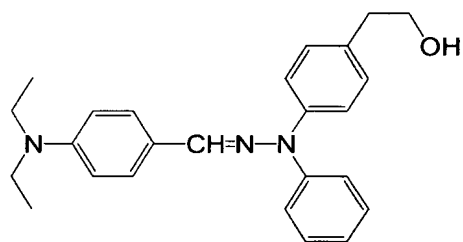
【化 25】



(VI-5)

【0095】

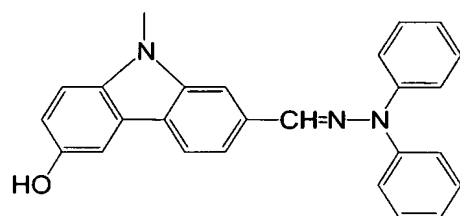
【化 26】



(VI-6)

【0096】

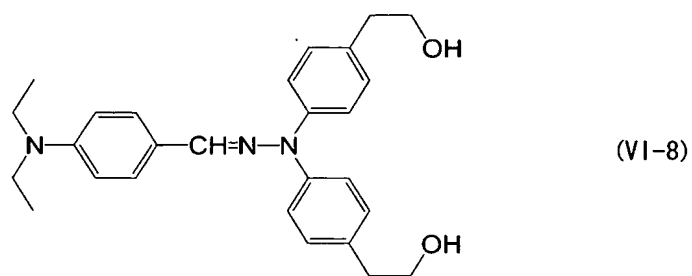
【化 27】



(VI-7)

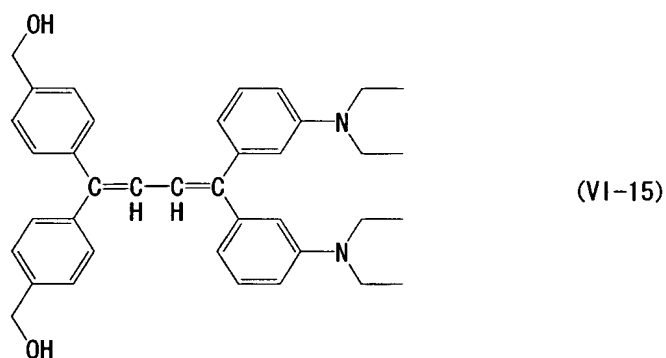
【0097】

【化 28】



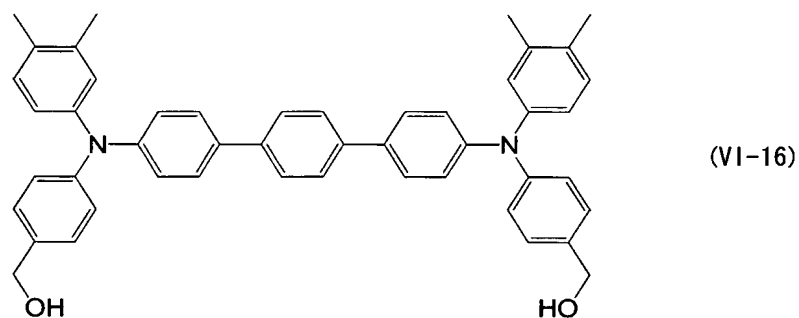
【0098】

【化 29】



【0099】

【化 30】



(画像形成装置及びプロセスカートリッジ)

図 2 は本発明の画像形成装置の好適な一実施形態を示す概略構成図である。図 2 に示した装置においては、図 1 に示した構成を有する電子写真感光体 1 が支持

体 9 によって支持されており、支持体 9 を中心として矢印の方向に所定の回転速度で回転可能となっている。そして、電子写真感光体 1 の回転方向に沿って、接触帯電装置 2、露光装置 3、現像装置 4、転写装置 5、クリーニング手段 7 がこの順で配置されている。また、当該装置は像定着装置 6 を備えており、被転写媒体 P は転写装置 5 を経て像定着装置 6 へと搬送される。

【0100】

接触帯電装置 2 は、ローラー状の接触帯電部材を備えるもので、当該接触帯電部材を感光体 1 の表面に接触するように配置して電圧を印可することによって、感光体 1 表面を所定の電位に印可することができる。かかる接触帯電部材の材料としては、アルミニウム、鉄、銅等の金属、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子材料、ポリウレタンゴム、シリコンゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレンプロピレンゴム、アクリルゴム、フッソゴム、スチレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴム等のエラストマー材料にカーボンブラック、沃化銅、沃化銀、硫化亜鉛、炭化けい素、金属酸化物等の金属酸化物微粒子を分散したもの等を用いることができる。金属酸化物の例としては ZnO 、 SnO_2 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MoO_3 、又はこれらの複合酸化物が挙げられる。また、エラストマー材料中に過塩素酸塩を含有させて導電性を付与してもよい。

【0101】

また、接触帯電部材の表面に被覆層を設けることもできる。この被覆層を形成する材料としては、N-アルコキシメチル化ナイロン、セルロース樹脂、ビニルピリジン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、メラミン等が挙げられ、これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。また、エマルジョン樹脂系材料、例えばアクリル樹脂エマルジョン、ポリエステル樹脂エマルジョン、ポリウレタン、特にソープフリーのエマルジョン重合により合成されたエマルジョン樹脂を用いることもできる。これらの樹脂には、更に抵抗率を調整するために導電剤粒子を分散してもよいし、劣化を防止するために酸化防止剤を含有させることもできる。また、被覆層を形成するときの成膜性を向上させるために、エマルジョン樹脂にレベリング剤または界面活性剤を含有させることもできる。

【0102】

接触帯電部材の抵抗は、好ましくは $10^0 \sim 10^{14} \Omega \text{cm}$ 、より好ましくは $10^2 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である。また、この接触帯電部材に電圧を印可する場合、当該印加電圧は、直流、交流のいずれも用いることができ、更には直流電圧と交流電圧とを重畳したものをを用いることもできる。

【0103】

なお、図2に示した装置において、接触帯電装置2が有する接触帯電部材はローラー状であるが、かかる接触帯電部材の形状は、ブレード状、ベルト状、ブラシ状、等であってもよい。

【0104】

また、露光装置3としては、電子写真感光体1表面に、半導体レーザー、LED (light emitting diode)、液晶シャッター等の光源を所望の像様に露光できる光学系装置等を用いることができる。これらの中でも、非干渉光を露光可能な露光装置を用いると、電子写真感光体1の支持体（基体）と感光層との間での干渉縞を防止することができる。

【0105】

また、現像装置4としては、一成分系、二成分系等の正規または反転現像剤を用いた従来より公知の現像装置等を用いることができる。また、使用されるトナーの形状は特に制限されず、例えば粉碎法による不定形トナーや化学重合法による球形トナーが好適に使用される。

【0106】

また、転写装置5としては、ベルト、ローラー、フィルム、ゴムブレード等を用いた接触型転写帯電器、コロナ放電を利用したスコロトン転写帯電器やコロトン転写帯電器等、が挙げられる。

【0107】

また、クリーニング装置7は、転写工程後の電子写真感光体1の表面に付着する残存トナーを除去するためのもので、これにより清浄面化された電子写真感光体1は上記の画像形成プロセスに繰り返し供される。クリーニング装置7としては、クリーニングブレード、ブラシクリーニング、ロールクリーニング等を用い

ることができるが、これらの中でもクリーニングブレードを用いることが好ましい。また、クリーニングブレードの材質としてはウレタンゴム、ネオプレンゴム、シリコンゴム等が挙げられる。

【0108】

図2に示した画像形成装置では、電子写真感光体1の回転工程において、帯電、露光、現像、転写、クリーニングの各工程を順次行うことによって画像形成が繰り返し行われる。ここで、電子写真感光体1は、上述のように、特定のケイ素化合物含有層が設けられ且つ ^{29}Si -NMRスペクトルにおいて式(1)で表される条件を満たす感光層を備えるものであり、放電ガス耐性、機械的強度、耐傷性、粒子分散性等に優れたものであるため、接触帯電装置やクリーニングブレード、あるいは更に化学重合法による球形トナーと共に用いた場合であってもかぶり等の画質欠陥を生じることなく良好な画像品質を得ることができる。従って、本実施形態により、良好な画像品質を長期にわたって安定的に得ることが可能な画像形成装置が実現される。

【0109】

図3は本発明の画像形成装置の他の実施形態を示す断面図である。図3に示す画像形成装置220は中間転写方式の画像形成装置であり、ハウジング400内において4つの電子写真感光体401a~401dが中間転写ベルト409に沿って相互に並列に配置されている。

【0110】

ここで、画像形成装置220に搭載されている電子写真感光体401aから401dは、それぞれ本発明の電子写真感光体であり、例えば図1に示した電子写真感光体が搭載される。

【0111】

電子写真感光体401a~401dのそれぞれは所定方向(紙面上では反時計回り)に回転可能であり、その回転方向に沿って帯電ロール402a~402d、現像装置404a~404d、1次転写ロール410a~410d、クリーニングブレード415a~415dがそれぞれ配置されている。現像装置404a~404dのそれぞれにおいては、トナーカートリッジ405a~405dに

収容されたイエロー (Y)、マゼンタ (M)、シアン (C)、ブラック (K) の 4 色のトナーが供給可能となっており、また、1 次転写ロール 410a～410d はそれぞれ中間転写体 409 を介して電子写真感光体 401a～401d に当接している。

【0112】

更に、ハウジング 400 内の所定の位置にはレーザ光源 (露光手段) 403 が配置されており、レーザ光源 403 から出射されたレーザ光を帯電後の電子写真感光体 401a～401d の表面に照射することが可能となっている。これにより、電子写真感光体 401a～401d の回転工程において帯電、露光、現像、1 次転写、クリーニングの各工程が順次行われ、各色のトナー像が中間転写ベルト 409 条に重ねて転写される。

【0113】

中間転写ベルト 409 は駆動ロール 406、バックアップロール 408 及びテンションロール 407 により所定の張力をもって指示されており、これらのロールの回転によりたわみを生じることなく回転可能となっている。また、2 次転写ロール 413 は、中間転写ベルト 409 を介してバックアップロール 408 と当接するように配置されている。バックアップロール 408 と 2 次転写ロール 413 との間を通った中間転写ベルト 409 はクリーニングブレード 416 により清浄面化された後、次の画像形成プロセスに繰り返し供される。

【0114】

また、ハウジング 400 内の所定の位置にはトレイ (被転写媒体トレイ) 411 が設けられており、トレイ 411 内の紙などの被転写媒体が移送ロール 412 により中間転写ベルト 409 と 2 次転写ロール 413 との間、更には相互に当接する 2 個の定着ロール 414 の間に順次移送された後、ハウジング 400 の外部に排紙される。

【0115】

図 3 に示した画像形成装置 220 では、電子写真感光体 401a～401d として本発明の電子写真感光体を用いることによって、電子写真感光体 401a～401d のそれぞれの画像形成プロセスにおいて放電ガス耐性、機械的強度、耐

傷性等が十分に高水準で達成され、接触帯電装置やクリーニングブレード、あるいは更に化学重合法による球形トナーと共に用いた場合であってもかぶり等の画質欠陥を生じることなく良好な画像品質を得ることができる。従って、本実施形態のような中間転写体を用いたカラー画像形成用画像形成装置においても、良好な画像品質を長期にわたって安定的に得ることが可能な画像形成装置が実現される。

【0 1 1 6】

なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、図 2、3 に示した装置は、電子写真感光体 1（又は 4 0 1 a ～ 4 0 1 d）と帯電装置 2（又は 4 0 2 a ～ 4 0 2 d）とを含んで構成されるプロセスカートリッジを備えるものであってもよい。かかるプロセスカートリッジを用いることによって、メンテナンスをより簡便に行うことができる。

【0 1 1 7】

また、本実施形態では、接触帯電装置 2（又は 4 0 2 a ～ 4 0 2 d）の代わりにコロトロン帯電器等の非接触帯電方式の帯電装置を用いても十分に良好な画像品質を得ることができる。しかしながら、オゾン発生防止の観点から接触帯電装置を用いることが好ましい。

【0 1 1 8】

また、図 2 に示した装置は電子写真感光体 1 表面に形成されたトナー像を被転写媒体 P に直接転写するものであるが、本発明の画像形成装置は中間転写体を更に備えるものであってもよい。これにより、電子写真感光体 1 表面のトナー像を中間転写体に転写した後、中間転写体から被転写媒体 P に転写することができる。かかる中間転写体としては、導電性支持体上にゴム、エラストマー、樹脂等を含む弾性層と少なくとも 1 層の被覆層とが積層された構造を有するものを使用することができる。

【0 1 1 9】

また、本発明の画像形成装置はイレース光照射装置等の除電装置を更に備えていてもよい。これにより、電子写真感光体が繰り返し使用される場合に、電子写真感光体の残留電位が次のサイクルに持ち込まれる現象が防止されるので、画像

品質をより高めることができる。

【0120】

【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例において「部」は重量部を意味する。

【0121】

また、表1～5中の化合物及び式(VI-1)～(VI-16)で表される化合物については、表中の化合物番号又は式番号を用いて示すこととする。

【0122】

〔実施例1〕

(電子写真感光体の作製)

ジルコニウム化合物(商品名：オルガチックスZC540、マツモト製薬社製)100部、シラン化合物(商品名：A1100、日本ユニカー社製)10部、イソプロパノール400部及びブタノール200部からなる下引き層用塗布液を調製した。この塗布液を、ホーニング処理を施した円筒状のA1基板上に浸漬塗布し、150℃で10分間加熱乾燥して膜厚0.1μmの下引き層を形成した。

【0123】

次いで、電荷発生物質としてX線回析スペクトルにおけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 、 28.3° に強い回析ピークを持つクロロガリウムフタロシアニン結晶10部をポリビニルブチラル樹脂(商品名：エスレックBM-S、積水化学社製)10部及び酢酸ブチル1000部と混合し、ガラスビーズとともにペイントシェーカーで1時間処理して分散させて電荷発生層用塗布液を得た。この塗布液を上記下引き層上に浸漬塗布し、100℃で10分間加熱乾燥して膜厚約0.15μmの電荷発生層を形成した。

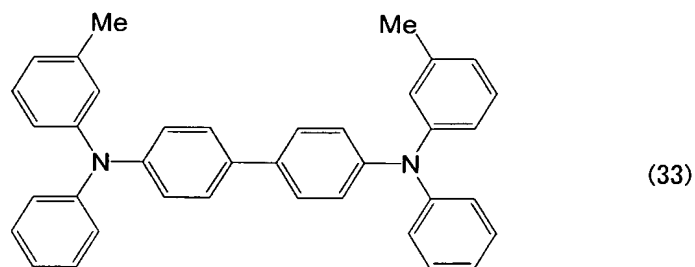
【0124】

更に、下記構造式(33)で表されるベンジジン化合物20部、ビスフェノール(Z)ポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量 4.4×10^4)30部、3-(3,3,3-トリフルオロプロピル)メチルシクロトリシロキサン5部、モノ

クロロベンゼン 150 部、テトラヒドロフラン 150 部を混合して電荷輸送層用塗布液を得た。この塗布液を上記電荷発生層上に浸漬塗布し、115℃で1時間加熱乾燥して膜厚 20 μm の電荷輸送層を形成した。

【0125】

【化31】



更に、化合物 (V I - 3) 20 部、化合物 (I I I - 3) 20 部及びメタノール 20 部を混合し、イオン交換樹脂 (アンバーリスト 15 E) 2 部を加えて 2 時間攪拌した。更に、この混合物にブタノール 50 部及び蒸留水 9.8 部を加えて室温で 15 分攪拌した後、混合物を濾過してイオン交換樹脂を除去した。得られた濾液に、アルミニウムトリスアセチルアセトネート 1 部、アセチルアセトン 1 部、ポリビニルブチラル樹脂 (商品名：エスレック KW-1、積水化学社製) 5 部及びヒンダードフェノール系酸化防止剤 (Sumilizer MDP-S) 1 部を加えて十分に溶解させ、保護層形成用塗布液を得た。この塗布液を上記電荷輸送層上に浸漬塗布し (塗布スピード：約 170 mm/min)、130℃で 1 時間加熱乾燥して膜厚 3 μm の保護層を形成し、目的の電子写真感光体を得た。

【0126】

[実施例 2～9]

実施例 2～9 においては、それぞれ実施例 1 と同様にして下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層を形成した。

【0127】

次に、ケイ素化合物、電荷輸送物質、液体成分に可溶な樹脂、酸化防止剤の種

類及び配合量、並びに水の配合量をそれぞれ表6、7に示す通りとしたこと以外は実施例1と同様にして、保護層形成用塗布液を調製した。なお、表6、7中の材料のうち、商品名で示したものは以下の通りである。

【0128】

ケイ素化合物

X-40-2230 (信越化学社製)

液体成分に可溶な樹脂

エスレックKW-1 (ポリビニルアセタール樹脂、積水化学社製)

エスレックBM-1 (ポリビニルブチラール樹脂、積水化学社製)

エスレックBXL (ポリビニルアセタール樹脂、積水化学社製)

ダイアミドX1874M (ポリアミド樹脂、ダイセル・ヒュルス社製)

SK-105 (フェノール樹脂、住友ベークライト社製)

酸化防止剤

Sumilizer MDP-S (ヒンダードフェノール系酸化防止剤、住友化学社製)

Sumilizer BHT-R (ヒンダードフェノール系酸化防止剤、住友化学社製)

サノールLS765 (ヒンダードアミン系酸化防止剤、三共社製)

チヌビン144 (ヒンダードアミン系酸化防止剤、チバガイギー社製)

その他の成分

R812 (シリカゾル、アエロジル社製)

ルブロンL1 (フッ素微粒子、ダイキン社製)。

【0129】

更に、浸漬塗布の際の塗布スピードが約170mm/minとなるように、塗布液にブタノールを加えて粘度を調整した。粘度調整後の塗布液を電荷輸送層上に塗布し(塗布スピード:約170mm/min)、130℃で1時間加熱乾燥して膜厚3μmの保護層を形成して目的の電子写真感光体を得た。

【0130】

[実施例10]

実施例 1 と同様にして下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層を形成した。

【0131】

次に、ケイ素化合物、電荷輸送物質、液体成分に可溶な樹脂、酸化防止剤、その他の成分の種類及び配合量、並びに水の配合量をそれぞれ表 7 に示す通りとしたこと以外は実施例 1 と同様にして、保護層形成用塗布液を調製した。更に、浸漬塗布の際の塗布スピードが約 170 mm/min となるように、塗布液にブタノールを加えて粘度を調整し、粘度調整後の塗布液をガラスビーズと共にペイントシェーカーにて 30 分分散処理した。得られた塗布液を電荷輸送層上に塗布し（塗布スピード：約 170 mm/min ）、 130°C で 1 時間加熱乾燥して膜厚 $3\text{ }\mu\text{m}$ の保護層を形成して目的の電子写真感光体を得た。

【0132】

[実施例 11]

電荷発生物質として、電荷発生物質として X 線回析スペクトルにおけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^{\circ}$) が 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° 、 28.3° に強い回析ピークを持つヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶 10 部を用いたこと以外は実施例 5 と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0133】

[比較例 1～4]

比較例 1～4 においては、それぞれ実施例 1 と同様にして下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層を形成した。

【0134】

次に、ケイ素化合物、電荷輸送物質、液体成分に可溶な樹脂、酸化防止剤の種類及び配合量、並びに水の配合量をそれぞれ表 7 に示す通りとしたこと以外は実施例 1 と同様にして、保護層形成用塗布液を調製した。更に、浸漬塗布の際の塗布スピードが約 170 mm/min となるように、塗布液にブタノールを加えて粘度を調整した。粘度調整後の塗布液を電荷輸送層上に塗布し（塗布スピード：約 170 mm/min ）、 130°C で 1 時間加熱乾燥して膜厚 $3\text{ }\mu\text{m}$ の保護層を形成して目的の電子写真感光体を得た。

【0135】

[比較例 5]

エスレック BXL を用いなかったこと以外は実施例 10 と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【0136】

実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 4 で得られた電子写真感光体の²⁹Si-NMR スペクトルにおける $S_1 / (S_1 + S_2)$ (式 (1) 中の左辺) の値、並びに保護層形成用塗布液中のケイ素化合物に関する $(N_{a=3} + N_{c \geq 3}) / N_{total}$ (式 (5) 中の左辺) の値を表 8 に示す。また、実施例 3 の電子写真感光体の²⁹Si-NMR スペクトルを図 4 に示す。

【0137】

【表 6】

	ケイ素化合物及び電荷輸送物質		液体成分に可溶な樹脂		酸化防止剤		水
	種類	配合量 (部)	種類	配合量 (部)	種類	配合量 (部)	
実施例 1	VI-3	20	エスレック KW-1	5	Sumilizer MDP-S	1	9.8
	III-3	20					
実施例 2	V-17	20	エスレック BM-1	5	Sumilizer MDP-S	1	12.1
	III-3	20					
実施例 3	V-32	20	エスレック BM-1	5	Sumilizer BHT-R	1	8.4
	1H,1H,2H,2H-パーフルオ ロオクテチルトキシラン	10					
	ジメチルジメチキシラン	10					
実施例 4	V-31	20	エスレック BM-1	5	Sumilizer BHT-R	1	12.0
	III-3	20					
実施例 5	V-32	20	エスレック BXL	5	Sumilizer BHT-R	1	13.1
	III-3	20					
実施例 6	V-47	20	エスレック BXL	5	サノール LS765	1	5.0
	X-40-2239	20					
実施例 7	V-40	20	エスレック BXL	5	サノール LS765	1	16.7
	III-2	20					
実施例 8	V-60	30	ダイアミド X1874M	5	サノール LS765	1	17.6
	メチルトリメチキシラン	15					
	ジメチルジメチキシラン	5					

【0138】

【表7】

	ケイ素化合物及び電荷輸送物質		液体成分に可溶な樹脂		酸化防止剤		水	その他の成分	
	種類	配合量 (部)	種類	配合量 (部)	種類	配合量 (部)	配合量 (部)	種類	配合量 (部)
実施例 9	V-60	20	SK-105	5	チヌビン 144	1	13.9	-	-
	III-2	20							
実施例 10	V-47	20	エスレック BXL	5	Sumilizer BHT-R	1	8.5	R812	10
	III-2	10							
実施例 11	V-32	20	エスレック BXL	10	Sumilizer BHT-R	1	13.1	-	-
	III-3	20							
比較例 1	V-17	20	-	-	チヌビン 144	1	12.1	-	-
	III-3	20							
比較例 2	V-32	20	-	-	Sumilizer BHT-R	1	13.1	-	-
	III-3	20							
比較例 3	V-60	30	ダイアミド X1874M	5	サノール LS765	1	18.2	-	-
	メチルトリメキシラン	20							
	ジメチルジメキシラン	5							
比較例 4	V-32	25	エスレック BXL	5	チヌビン 144	1	10.2	-	-
	III-3	5							
	III-4	20							
比較例 5	V-32	20	-	-	Sumilizer BHT-R	1	13.1	R812	5
	III-3	20							
								ルブロン L1	5

【0139】

【表 8】

	$S_1/(S_1+S_2)$	$(N_{a=3}+N_{c \geq 3})/N_{total}$	ポットライフ
実施例 1	1	0	B
実施例 2	1	0	B
実施例 3	0.81	0.132	A
実施例 4	0.72	0.235	A
実施例 5	1	0	B
実施例 6	0.68	-	B
実施例 7	0.63	0.340	B
実施例 8	0.51	0.491	B
実施例 9	1	0	B
実施例 10	0.79	-	B
実施例 11	1	0	A
比較例 1	1	0	C
比較例 2	1	-	D
比較例 3	1	0.235	C
比較例 4	0.37	-	C
比較例 5	0.41	0.563	E

[塗布液のポットライフ評価試験]

実施例 1～11 及び比較例 1～5 それぞれで用いた保護層形成用塗布液をサンプル瓶に移して密閉した。このサンプル瓶を 40℃の温度下に保持してからゲル化、分離又は沈殿が発生するまでの時間を測定し、以下の基準：

A：20 日以上

B：10 日以上 20 日未満

C：5 日以上 10 日未満

D：2 日以上 5 日未満

E：2 日未満

に基づいて塗布液のポットライフを評価した。得られた結果を表 8 に示す。

【0140】

表 8 に示したように、実施例 1 ～ 11 で用いた保護層形成用塗布液は十分に長いポットライフを有していることが確認された。

【0141】

[プリント試験]

実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 5 それぞれで得られた電子写真感光体を用いて図 3 に示す画像形成装置を作製した。なお、電子写真感光体以外の要素は、Docu Centre Color 400 CP（富士ゼロックス社製）と同様のものを用いた。

【0142】

次に、得られた画像形成装置を用いて、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）によるカラープリント試験を行った。試験は低温低湿（10℃、15%RH）、常温常湿（20℃、40%RH）、高温高湿（30℃、85%RH）の 3 条件で行い、初期及び 1 万枚プリント後における画質、感光体の表面状態、並びに 1 万枚プリント後におけるブレードの状態を評価した。感光体の表面状態は、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）それぞれの感光体について、以下の基準：

A：傷、付着物ともに認められない

B：傷又は付着物が僅かに認められる（顕微鏡で確認可能）

C：傷又は付着物が僅かに認められる（ルーペで確認可能）

D：傷又は付着物が認められる（肉眼で確認可能）

E：傷又は付着物が顕著に認められる（肉眼で確認可能）

に基づいて評価した。得られた結果を表 9 に示す。

【0143】

【表 9】

	画質			感光体表面																1万枚プリント後のブレード					
	初期			1万枚プリント後						初 期	1万枚プリント後												低温 低湿	常温 常湿	高温 高湿
	低温 低湿	常温 常湿	高温 高湿	低温低湿	常温常湿	高温高湿	低温低湿				常温常湿				高温高湿										
							Y	M	C		K	Y	M	C	K	Y	M	C	K						
実施例 1 実施例 2 実施例 3 実施例 4 実施例 5 実施例 6 実施例 7 実施例 8 実施例 9 実施例 10 実施例 11	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	A	B	B	B	B	A	B	B	A	B	B	A	B	良好	良好	良好		
	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	A	A	A	B	B	A	B	A	A	A	A	B	A	良好	良好	良好		
	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A	B	良好	良好	良好		
	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	良好	良好	良好		
	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	B	良好	良好	良好		
比較例 1 比較例 2 比較例 3 比較例 4 比較例 5	良好	良好	良好	僅かに 筋有り	良好	良好	良好	A	C	C	D	D	B	B	C	C	B	B	B	B	僅かな 欠け	良好	良好		
	良好	良好	良好	僅かに 画像ボケ	良好	良好	良好	A	A	A	B	C	A	A	A	A	A	A	A	A	僅かな 欠け	良好	良好		
	良好	良好	良好	僅かに 画像ボケ	良好	良好	良好	A	A	A	C	C	A	A	B	B	A	A	A	A	僅かな 欠け	良好	良好		
	良好	良好	良好	僅かに 画像ボケ	良好	良好	良好	A	A	B	C	C	A	A	B	B	A	A	A	A	僅かな 欠け	良好	良好		
	良好	良好	僅かに 画像流れ	僅かに 画像ボケ	良好	良好	良好	A	A	A	C	C	C	C	C	C	D	D	D	D	僅かな 欠け	良好	良好		

表 9 に示したように、実施例 1 ～ 11 の電子写真感光体を搭載した画像形成装

置の場合は、1万枚プリント後であっても、画質、感光体表面の状態及びクリーニングブレードの状態が良好であることが確認された。

【0144】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明によれば、現像剤や放電生成物などに対する耐汚染性、並びに接触帯電器やクリーニングブレード等に対する耐久性が十分に高く、更には製造時における塗膜欠陥の発生を防止可能な電子写真感光体、並びに長期にわたって良好な画質を得ることが可能なプロセスカートリッジ及び画像形成装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の電子写真感光体の好適な一実施形態を示す模式断面図である。

【図2】

本発明の画像形成装置の好適な一実施形態を示す概略構成図である。

【図3】

本発明の画像形成装置の好適な一実施形態を示す概略構成図である。

【図4】

実施例で得られた²⁹Si-NMRスペクトルを示すグラフである。

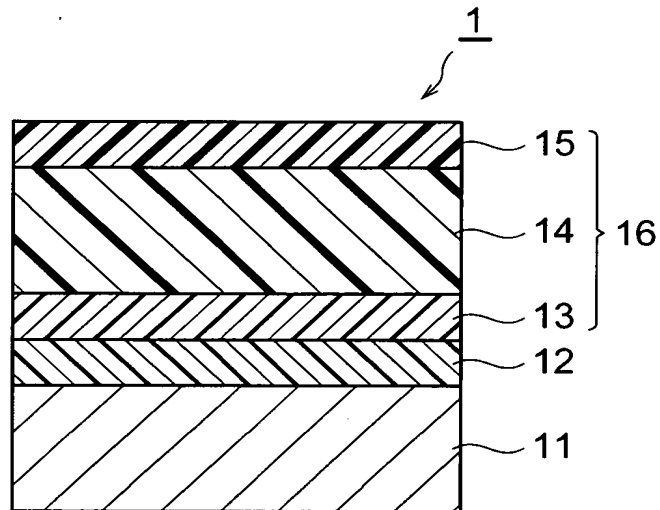
【符号の説明】

1…電子写真感光体、11…導電性支持体、12…下引き層、13…電荷発生層、14…電荷輸送層、15…保護層、16…感光層、2、402a～402d…接触帯電装置、3、403…露光装置、4、404a～404d…現像装置、5…転写装置、6…像定着装置、7、415a～415d、416…クリーニング装置、400…ハウジング、405a～405d…トナーカートリッジ、406…駆動ロール、407…テンションロール、408…バックアップロール、409…中間転写ベルト、410a～410d…1次転写ロール、411…被転写媒体トレイ、412…移送ロール、413…2次転写ロール、414…定着ロール。

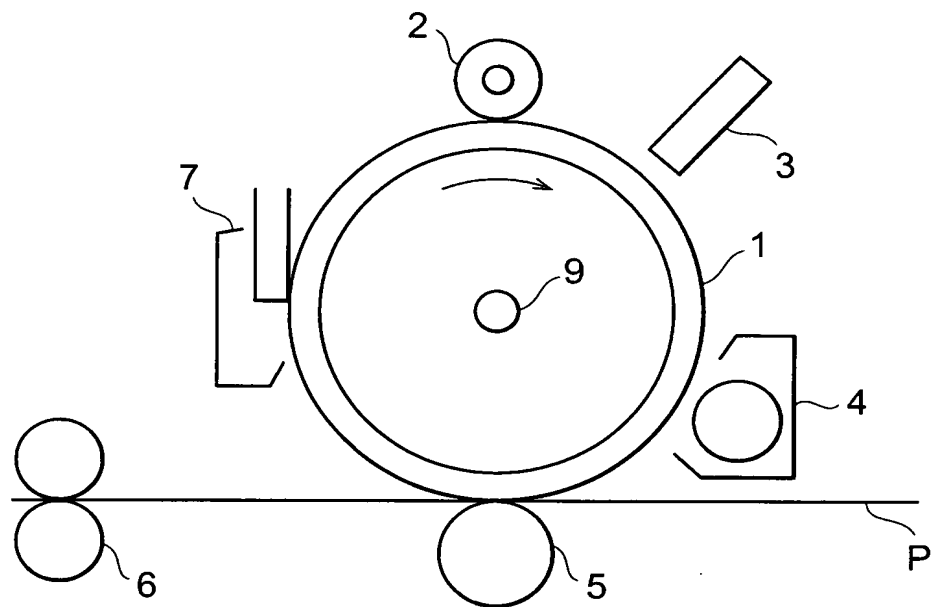
【書類名】

図面

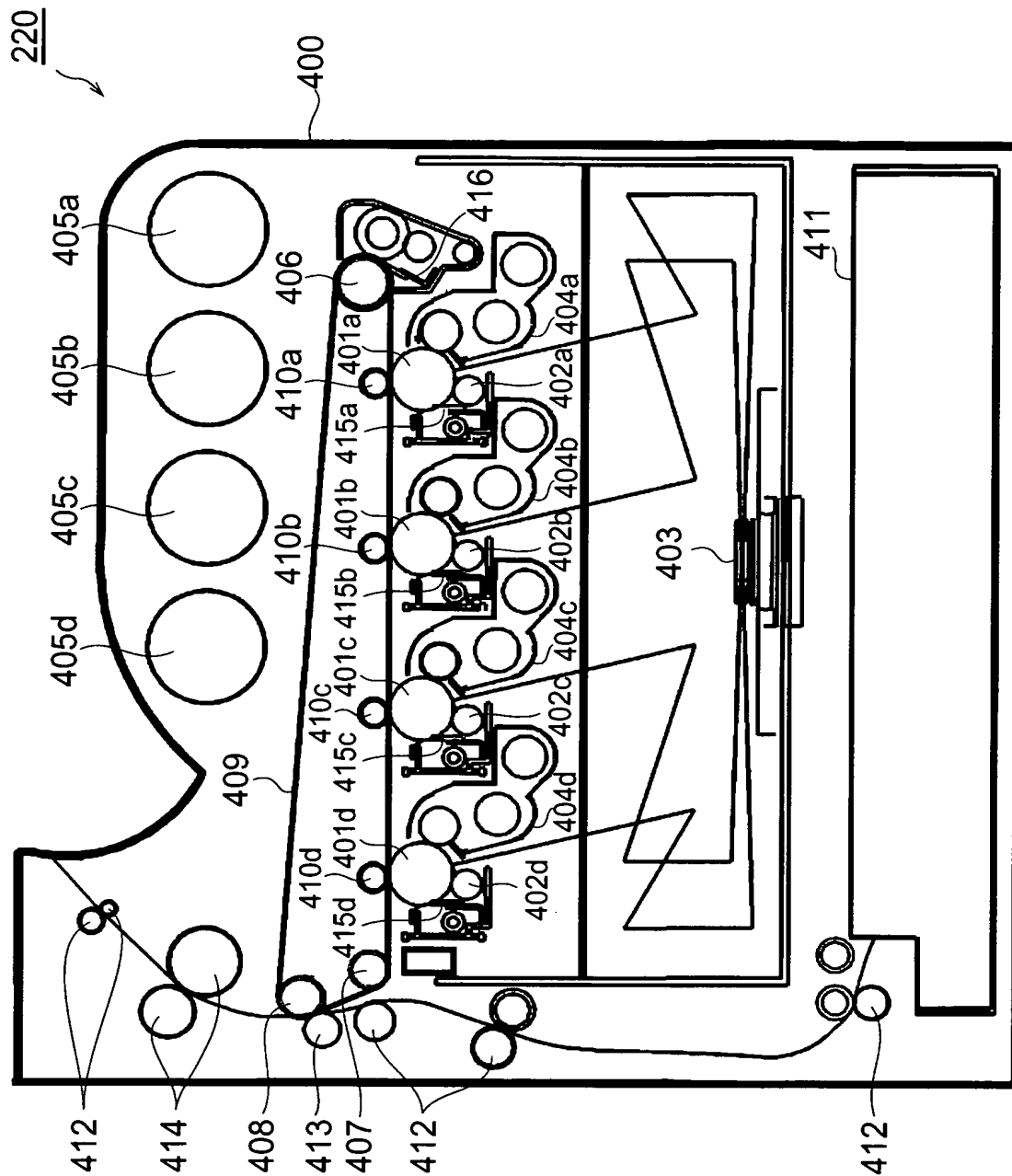
【図 1】



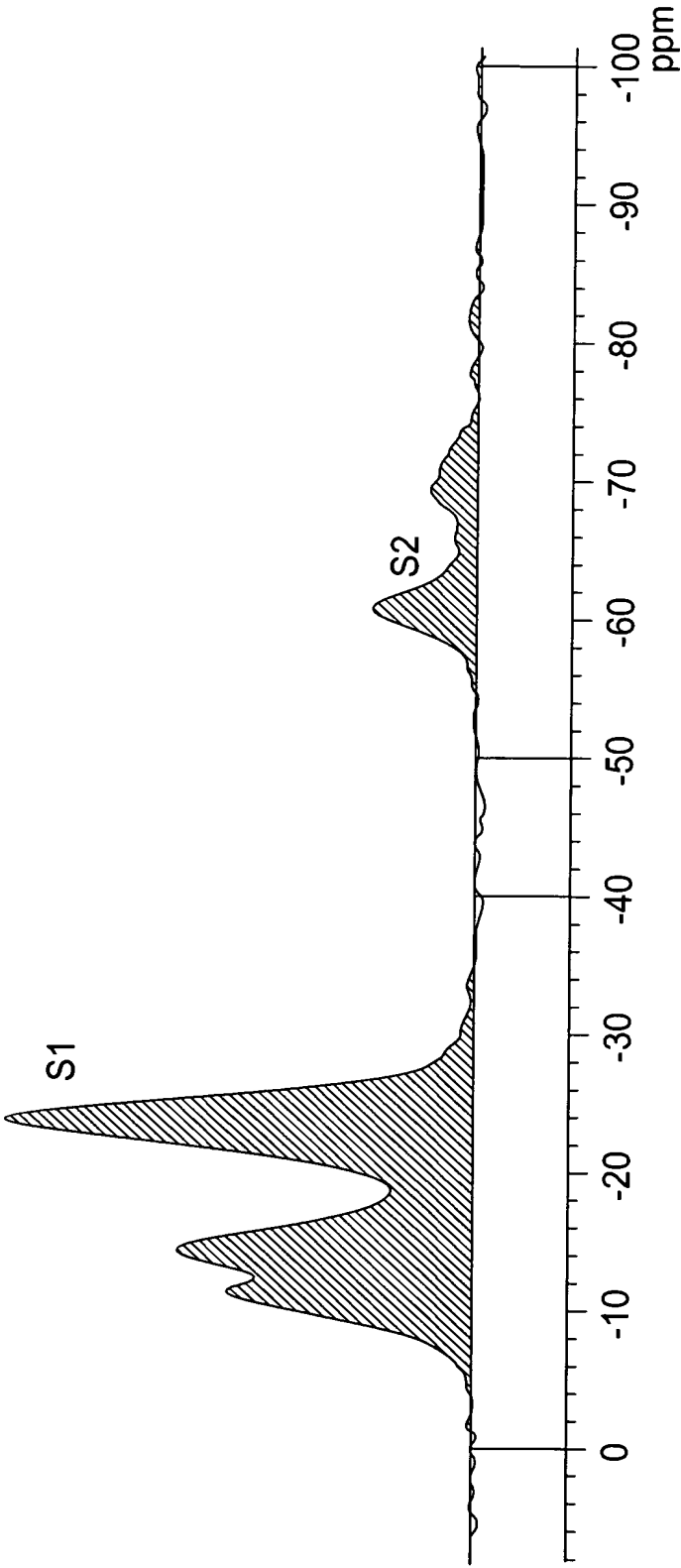
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐汚染性、耐久性が十分に高く、製造時における塗膜欠陥の発生を防止可能な電子写真感光体、並びに長期にわたって良好な画質を得ることが可能なプロセスカートリッジ及び画像形成装置を提供すること。

【解決手段】 本発明の電子写真感光体は、感光層がケイ素化合物含有層を備え、ケイ素化合物含有層が、この層の形成に用いられる塗布液中の液体成分に可溶な樹脂を更に含み、感光層の ^{29}Si -NMR スペクトルにおける $-40\sim 0\text{ ppm}$ のピーク面積と $-100\sim -50\text{ ppm}$ のピーク面積とが式(1)： $S_1/(S_1+S_2) \geq 0.5$ (1) [S_1 ： $-40\sim 0\text{ ppm}$ のピーク面積、 S_2 ： $-100\sim -50\text{ ppm}$ のピーク面積] で表される条件を満たすことを特徴とする。

【選択図】 図4

特 願 2 0 0 2 - 2 4 9 5 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 4 9 6]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社